

FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP11241019
Publication date: 1999-09-07
Inventor(s): MITAMURA KENJI; KASAI KAZUO
Applicant(s):: DSMJSR ENGINEERING PLASTICS KK
Requested Patent: ☐ JP11241019
Application Number: JP19980043166 19980225
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L77/06 ; C08K3/00 ; C08L77/02 ; C08L81/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a resin composition not only having excellent moldability but also improved in hygroscopicity, dimensional stability upon moisture absorption, and blister resistance by incorporating a polyamide 4, 6 resin with an arylene sulfide resin and a higher aliphatic polyamide resin and adding a flame retardant to the obtained mixture.

SOLUTION: A polyamide 4, 6 resin is incorporated with a polyarylene sulfide resin and a higher aliphatic polyamide resin. The polyamide 4, 6 resin is used in an amount of, usually, 5-90 wt.%, desirably, 20-90 wt.% based on the total weight of the three components. The polyarylene sulfide resin is used in an amount of, usually, 5-90 wt.%, desirably, 5-75 wt.%, and the higher aliphatic polyamide resin is used in an amount of, usually, 5-90 wt.%, desirably, 5-75 wt.%. Usually, 5-70 pts.wt. flame retardant such as polybromostyrene is added to 100 pts.wt. total of the three components. This composition may optionally contain an inorganic filler such as glass fibers or asbestos fibers.

(19) 日本国特許庁 (J-P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-241019

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月7日

(51) Int. Cl. ⁶

識別記号

F I

C08L 77/06

C08L 77/06

C08K 3/00

C08K 3/00

C08L 77/02

C08L 77/02

81/02

81/02

// C08L 25/18

25/18

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号

特願平10-43166

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月25日

(71) 出願人 598025544

ディーエスエム ジェイエスアール エン
ジニアリング プラスチックス株式会社
東京都港区新橋 6-14-5

(72) 発明者 三田村 賢治

東京都中央区築地 2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社

(72) 発明者 河西 和雄

東京都中央区築地 2丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社

(74) 代理人 弁理士 奥山 尚男 (外 4 名)

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 機械的特性に優れ、吸湿性が小さく、吸湿に伴う寸法の変化や強度の低下が小さく、リフローはんだ付け時のプリスター（ふくれ）の発生が少なく、ベレット化状態に優れた難燃性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 (A) ポリアミド 4, 6 樹脂と、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂と、(C) 高級脂肪族ポリアミド樹脂と、(D) 難燃剤とを含む難燃性樹脂組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) ポリアミド4, 6樹脂と、(B) ポリアリレンスルフィド樹脂と、(C) 高級脂肪族ポリアミド樹脂と、(D) 難燃剤とを含むことを特徴とする難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (E) 無機充填材を含む請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、機械的特性に優れ、吸湿性が低く、吸湿に伴う寸法の変化や強度の低下が小さく、リフロー炉はんだ付け時のプリスター（ふくれ）の発生が少なく、成形加工性に優れた熱可塑性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、ポリアミド樹脂は、強度、耐衝撃性、耐摩耗性等の機械的性質が優れ、耐熱性や耐薬品性が高く、射出成形性も良好なために、自動車部品、電子・電気部品、一般機械部品等の種々の用途に使用されている。中でも、ポリアミド4, 6樹脂は、脂肪族ポリアミドの中では最も高い融点を有し、卓越した耐熱性を有するエンジニアリングプラスチックとして知られている。それに加えて、ポリアミド4, 6樹脂は、引張強度、曲げ強度等の機械的特性に優れ、結晶化速度が速いために成形サイクルが短く、熔融粘度が低いために流動性および射出成形性が良好であるという特長もっており、その用途は幅広い分野にわたっている。

【0003】一般に、ポリアミドは、その化学構造上、アミド基の窒素のために燃えにくい材料であり、ASTM D635による試験では、自己消火性の部類に入る。しかし、最近、家庭用品、電気機器、建築材料、自動車の部品等、一般家庭でも利用される製品の安全性の向上を目的として、難燃化に対する要求が強くなるとともに、難燃性に対する規制も厳しくなっている。このため、各国で国情に応じた規制処置がとられるとともに、試験方法が定められつつある。

【0004】米国では特に厳しく、アンダーライターズラボラトリー（Underwriters Laboratory；以下、「UL」と略す。）規格では、耐熱性ととともに詳細な試験法が定められており、電気機器等の安全性の向上に寄与している。電気機器等に用いられる合成樹脂組成物の難燃性では、UL-94試験法による燃焼試験でV-0規格に合格することが要求されることも多い。樹脂の難燃化の方法としては、樹脂自体の変性による難燃化の他、不燃性物質の混入、不燃性物質および難燃性物質による被覆、難燃剤の添加等が挙げられる。ポリアミドの難燃化方法としては、他の多くの合成樹脂と同様に、難燃剤を添加する方法、具体的には、有機ハロゲン化合物を配合する方法等が知られている。

【0005】近年、電気・電子部品の分野では、製品の

小型化及び生産性の向上に伴い、各種の樹脂系電子部品材料（コネクタ、スイッチ、リレー、コイルボビン等）を表面実装方式（SMT方式）によりプリント基板上へハンダ付けする場合が増加している。表面実装（SMT）方式は、配線基板上に電子部品を実装する方法であって、具体的には、プリント印刷された配線基板上に電子部品を載せ、クリーム半田等を付着させた後、基板毎にリフロー炉と呼ばれる加熱炉を通すことにより半田を溶かして電子部品を固定する方法である。この点、基板のスルーホールから電子部品のリードを通し、電子部品を装着した面と反対の面に直接半田付け（フリーソルダリングまたはウェーブソルダリング）する従来の挿入実装方式とは異なる。

【0006】表面実装方式は、実装密度が上げられること、表裏両面の実装が可能となること、効率化により製造コストを低減できること等の様々な利点があるため、最近の電子機器の高機能・低価格化、軽薄短小化の流れにも合致し、半田付け方式の主流となりつつある。リフロー炉中での基板の加熱の方法としては、ヒーター上を移動する耐熱ベルトの上に基板を載せて加熱する熱伝導方式、約220℃の沸点を有するフッ素系液体の凝集時の潜熱を利用するVPS方式、熱風を強制的に循環させているところを通す熱風対流熱伝達方式、遠赤外線により基板の上からまたは上下両面から加熱する遠赤外線方式、熱風による加熱と遠赤外線による加熱を組み合わせる方式等があるが、多くの場合、ランニングコスト等の理由から遠赤外線方式および熱風対流熱伝達方式が採用されている。これらの加熱方式では、従来の挿入実装方式とは異なり、実装される部品も半田の熔融温度まで加熱される。したがって、電子部品に使用される樹脂材料にとっては、非常に過酷な条件となる。

【0007】コネクタ等に代表される電気・電子部品分野では、その優れた耐熱性（高い荷重たわみ温度）、成形加工性（流動性）、靱性から、ポリアミド4, 6の採用が増加している。しかしながら、ポリアミド4, 6からなる表面実装用電子部品をある程度以上の吸湿状態で近赤外線、遠赤外線、または熱風（エア）式リフロー炉を通過させると、表面にプリスター（ふくれ）を生じるという問題がある。また、コネクタ等のファインピッチ化に伴い、吸湿により寸法が変化するという問題がある。したがって、これらの問題点の改善が求められていた。

【0008】ポリアミド4, 6樹脂からなる電子部品の吸湿性、吸湿に伴う寸法の変化、耐プリスター性を改良する方法としては、ポリアミド4, 6に芳香族ポリエステル樹脂を配合する方法（特開平3-190962号公報、特開平3-263461号公報等）が提案されている。しかし、この方法では、吸湿による強度の低下や寸法の変化、及び耐プリスター性は改良されるものの、成形時に滞留すると焼けが生じるという問題があった。ま

た、特開平3-131655号公報、特開平4-202361号公報、特開平4-209653号公報では、ポリアミド4, 6樹脂に変性ポリフェニレンエーテルを配合する方法が提案されている。しかし、この方法では、吸湿に伴う寸法の変化や強度の低下は改良されるものの、耐ブリスター性は改良されなかった。

【0009】さらに、特開平4-202358号公報、特開平2-255764号公報では、ポリアミド4, 6樹脂に非晶性共重合ポリアミドを配合する方法が提案され、また、特開平6-299069号公報、特開平7-102173号公報、特開平8-3327号公報では、ポリアミド4, 6樹脂にポリフェニレンサルファイド(PPS)樹脂を配合する方法が提案されている。しかし、これらの方法では、吸湿に伴う寸法の変化及び強度の低下は改良されるものの、吸湿性および耐ブリスター性の改良は不十分であった。

【0010】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上述の事情を背景になされたものであり、その目的は、ポリアミド4, 6の機械的特性を維持しつつ、吸湿性、吸湿時の寸法安定性、耐ブリスター性を改良し、かつ、成形加工性に優れた難燃性樹脂組成物を得ることを目的とする。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究を重ねた結果、ポリアミド4, 6樹脂にアリーレンスルフィド樹脂及び高級脂肪族ポリアミド樹脂を配合することにより、吸湿による寸法の変化も改善されることを見出し、本発明に至った。本発明の難燃性樹脂組成物は、

(A) ポリアミド4, 6樹脂と、(B) ポリアリーレンスルフィド樹脂と、(C) 高級脂肪族ポリアミド樹脂と、(D) 難燃剤とを含むことを特徴とする。本発明の難燃性樹脂組成物は、さらに(E) 無機充填材を含んでもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A)成分のポリアミド4, 6樹脂は、テトラメチレンジアミンとアジピン酸とから得られる樹脂であり、ポリテトラメチレンアジバミドまたはナイロン4, 6ともいう。ポリアミド4, 6樹脂は、ポリテトラメチレンアジバミドおよびポリテトラメチレンアジバミド単位を主たる構成成分とする共重合ポリアミドを含む。

【0013】共重合成分として用いる単量体としては、特に制限がなく、任意のアミド形成成分を用いることができる。共重合成分の代表的な例としては、6-アミノカブロン酸、11-アミノウンデカン酸、12-アミノウンデカン酸、パラアミノメチル安息香酸等のアミノ酸、ε-カプロラクタム、ω-ラウリルラクタム等のラクタム、ヘキサメチレンジアミン、ウンデカメチレンジアミン、ドデカメチレンジアミン、2, 2, 4-トリメチルヘキサメチレンジアミン、5-メチ

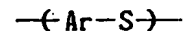
ルノナメチレンジアミン、メタキシリレンジアミン、パラキシリレンジアミン、1, 3-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1, 4-ビス(アミノメチル)シクロヘキサン、1-アミノ-3-アミノメチル-3, 5, 5-トリメチルシクロヘキサン、ビス(3-メチル-4-アミノシクロヘキシル)メタン、2, 2-ビス(4-アミノシクロヘキシル)プロパン、2, 2-ビス(アミノプロシル)ピペラジン、アミノエチルピペラジン等のジアミンとアジピン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、テレフタル酸、イソフタル酸、2-クロルテレフタル酸、2-メチルテレフタル酸、5-メチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸、ジグリコール酸等のジカルボン酸等を挙げることができる。

【0014】ポリアミド4, 6の製造方法は、任意である。例えば、特開昭56-149430号公報、特開昭56-149431号公報、特開昭58-83029号公報、特開昭61-43631号公報等に記載されている方法を用いることができる。すなわち、まず、環状末端基が少ないプレポリマーを特定の条件下で製造した後、水蒸気雰囲気下で固相重合させることによって、または、2-ピロリドンやN-メチルピロリドン等の極性有機溶媒中での加熱によって、高粘度ポリアミド4, 6を調製することができる。ポリアミド4, 6の重合度については特に制限はないが、25℃、96%硫酸中、1g/dlにおける相対粘度が2.0~6.0の範囲内にあるポリアミド4, 6樹脂が好ましく用いられる。

【0015】(A)成分のポリアミド4, 6の添加量は、(A)~(C)成分の合計量中、通常、5~90重量%、好ましくは20~90重量%である。5重量%未満では、ポリアミド4, 6樹脂の優れた機械的物性(強度、靱性等)が損なわれ、90重量%を超えると、耐油性、耐熱老化性が劣る。

【0016】本発明で用いられる(B)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂は、下記一般式：

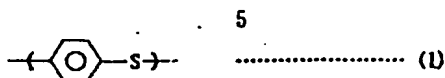
【化1】



(式中、Arは炭素数6以上の芳香族基を表す。)で表される構成単位を主成分とするものである。芳香族基としては、p-フェニレン、m-フェニレン、2, 6-ナフタレン、4, 4'-ビフェニレン、p, p'-ビベンジル、およびこれらの核置換体が代表例として挙げられる。

【0017】ポリアリーレンスルフィド樹脂の代表例であるポリフェニレンサルファイドの中でも、ポリ-p-フェニレンサルファイドが、耐熱性、成形性等の点で好ましい。ここで、ポリ-p-フェニレンサルファイドは、下記の構造式(1)：

【化2】



で表される構成単位を主成分とするものである。

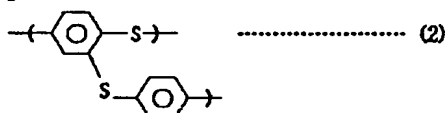
【0018】ポリ-p-フェニレンサルファイドとしては、p-フェニレン核の構成単位を少なくとも70モル%以上、より好ましくは90モル%以上含むものが好ましい。p-フェニレン核の構成単位が70モル%未満の場合には、結晶性や耐熱性が低くなる等の傾向が強くなり、好ましくない。ポリ-p-フェニレンサルファイドは、任意の方法によって得られる任意のものを用いることができるが、一般的には、特公昭45-3368号公報で代表される製造方法によって得られる比較的分子量の小さい重合体と、特公昭52-12240号公報で代表される製造方法によって得られる本質的に線状で高分子量の重合体等が用いられる。前記特公昭45-3368号公報に記載された方法で得られた重合体は、重合後、酸素雰囲気下で加熱することによって、または過酸化化物等の架橋剤を添加して加熱することによって高重合度化して用いることもできる。

【0019】ポリ-p-フェニレンサルファイドの中でも、本質的に線状で比較的高分子量の重合体や、線状のものを部分的に架橋したものが、好ましく用いられる。また、ポリ-p-フェニレンサルファイドは、その繰返し単位の30モル%未満を下記の構造式(2)~

(8)を有する繰返し単位等で構成することが可能である。

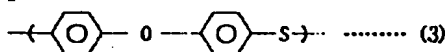
【0020】

【化3】



【0021】

【化4】



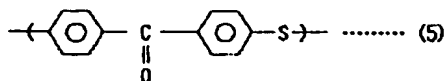
【0022】

【化5】



【0023】

【化6】



【0024】

【化7】



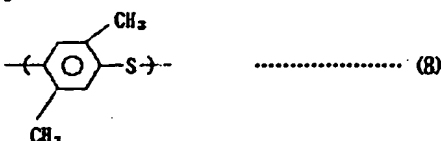
【0025】

【化8】



【0026】

【化9】



【0027】ポリフェニレンサルファイドの溶融粘度は、ポリアミド4, 6樹脂との混練及び複合材料の製造が可能であれば特に制限はないが、通常、100~10,000ポイズ(310℃、切断速度1000sec⁻¹)のものが使用される。さらに、ポリフェニレンサルファイドは、ポリアミド樹脂との相溶性の改善の目的で、熱水によって脱イオン処理して、あるいは酢酸等の酸、エポキシ化合物、アミノ基含有化合物等によって処理して用いることもできる。

【0028】(B)成分のポリアリーレンスルフィド樹脂の添加量は、(A)~(C)成分の合計量中、通常、5~90重量%、好ましくは5~75重量%である。5重量%未満では、低吸湿性が劣り、90重量%を超えると、ポリアミド4, 6樹脂の優れた機械的物性(強度、靱性等)が損なわれる。

【0029】本発明で用いられる(C)成分の高級脂肪族ポリアミド樹脂は、ポリマー主鎖中のメチレン基数とアミド基数の比(CH₂/NHCO)が6~11の高級脂肪族ポリアミドである。融点は、200℃未満であり、好ましくは160~190℃である。このようなポリアミドとして、ポリアミド11(ナイロン11)、ポリアミド12(ナイロン12)、ポリアミド6, 9(ナイロン6, 9)、ポリアミド6, 10(ナイロン6, 10)、ポリアミド6, 12(ナイロン6, 12)、ポリアミド6, 13(ナイロン6, 13)、ポリアミド7(ナイロン7)等、またはこれらの混合物、共重合体が挙げられ、これらの中でもポリアミド11、ポリアミド12等のポリラクタム類が特に好ましい。比(CH₂/NHCO)が6未満である場合、または11を超える場合には、ポリアミド4, 6樹脂との混和性が損なわれ、組成物の特性が損なわれる。

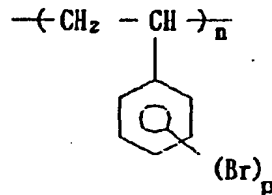
【0030】高級脂肪族ポリアミド樹脂の相対粘度(0.5%のm-クレゾール溶液を作製し、25℃でオストワルド粘度計で測定した値)は、好ましくは1~4、さらに好ましくは1.2~3.0である。(C)成分の高級脂肪族ポリアミド樹脂の添加量は、(A)~(C)成分の合計量中、通常、5~90重量%、好ましくは5~75重量%である。5重量%未満では、低吸湿

性が劣り、90重量%を超えると、ポリアミド4、6樹脂の優れた機械的物性（強度、靱性等）が損なわれる。また、(A)成分/(C)成分の使用割合（重量比）は、好ましくは55/45~90/10である。この範囲内であれば、相溶性が一段と向上し、本発明の目的の性能が一段と向上する。

【0031】本発明で用いられる(D)成分の難燃剤としては、任意のものが用いられるが、好ましくは、臭素化ポリスチレン、臭素化ポリフェニレンエーテル、臭素化エポキシオリゴマーからなる群より選ばれる1種以上の難燃剤であり、特に臭素化ポリスチレンが、熱安定性に優れているので好ましい。

【0032】本発明に用いられる臭素化ポリスチレンとしては、下記一般式

【化10】



(pは1~5の整数であり、nは2以上の整数である。)で表されるものが用いられる。臭素化ポリスチレンは、臭素化スチレンを重合するか、またはポリスチレンを臭素化することによって製造される。臭素化ポリスチレン中の臭素含有率は、好ましくは40~75重量%、特に好ましくは50~75重量%である。

【0033】この臭素化ポリスチレンは、必要に応じて他の共重合可能な単量体を含んでもよい。共重合可能な単量体としては、例えば、オレフィンやビニル等が挙げられ、官能基を含有するものであってもよい。オレフィンやビニルとしては、エチレン、プロピレン、ブタジエン、ブテン、ヘキセン、ペンテン、メチルブテン、メチルペンテン、スチレン、アクリロニトリル、塩化ビニル、酢酸ビニル等が挙げられ、エチレン、プロピレン、ブタジエン、スチレン、アクリロニトリルが好ましい。

【0034】上記共重合可能な単量体中に含有してもよい官能基としては、例えば、カルボキシル基、酸無水物基、オキサゾリン基、エポキシ基から選ばれた1種または2種以上の官能基が挙げられ、具体的には、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、ビニルオキサゾリン、グリシジルメタクリレート、アリルグリシジルエーテル等を挙げることができる。あるいは、上述の官能基を臭素化スチレンと共重合したり、または、臭素化ポリスチレンの末端等に修飾したりしてもよい。

【0035】また、重量平均分子量(M_w)は、ゲルパーミエーションクロマトグラフィー(GPC)を用い、テトラヒドロフラン(THF)を溶媒として、当該難燃剤を1mg/mlの濃度に溶解させ、流量1.0ml/

分、温度36~40℃にて測定することにより、ポリスチレン換算の重量平均分子量を得ることができる。本発明の臭素化ポリスチレンの重量平均分子量に特に制限はないが、好ましくは5,000~500,000、特に好ましくは10,000~300,000である。

【0036】難燃剤の例を次に挙げる。

D-1: ポリ臭素化スチレン、臭素含有量61重量%
数平均分子量M_n=21,000、ジプロモスチレンの重合体

D-2: ポリ臭素化スチレン、臭素含有量68重量%
数平均分子量M_n=30,000、M_w/M_n=2.13、ジプロモスチレン:トリプロモスチレン=2:8の共重合体

D-3: 変性ポリ臭素化スチレン、臭素含有量60重量%、数平均分子量M_n=52,000、M_w/M_n=1.92、無水マレイン酸(2重量%)とジプロモスチレンの共重合体

D-4: 後臭素化ポリスチレン、臭素含有量67重量%、数平均分子量M_n=84,000、M_w/M_n=2.39

D-5: 後臭素化ポリスチレン、臭素含有量58重量%、数平均分子量M_n=32,000、M_w/M_n=6.12

D-6: 後臭素化ポリスチレン、臭素含有量59重量%、数平均分子量M_n=120,000、M_w/M_n=3.30

【0037】好ましい難燃剤は、臭素化スチレンを重合して得られる上記のD-1、2、3等のポリ臭素化スチレンであり、これを用いることで、本発明の目的の効果が一段と優れる。(D)成分の難燃剤の添加量は、

(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して、通常、5~70重量部、好ましくは10~60重量部である。5重量部未満であると難燃性が劣り、70重量部を超えると、ポリアミド4、6樹脂の優れた機械的物性（強度、靱性等）が損なわれる。

【0038】本発明で必要に応じて使用される難燃剤は、(D)成分の難燃剤との相乗効果によりポリアミド4、6樹脂の難燃性を高める働きをするものである。そのような化合物としては、周期律表第V a族の金属化合物や酸化ホウ素、酸化ジルコニウム、酸化鉄、酸化亜鉛等の金属化合物が挙げられ、特に周期律表第V a族の金属化合物として、アンチモン化合物が好ましい。アンチモン化合物としては、三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、アンチモン酸ナトリウム等が挙げられるが、特に三酸化アンチモンが好ましく用いられる。また、これらの難燃剤は、1種のみ的配合であっても、2種以上の併用であってもよい。

【0039】難燃剤の添加量は、(A)~(C)成分の合計量100重量部に対して、通常、0~50重量部、好ましくは1~30重量部である。50重量部を超

10

20

30

40

50

えると、ポリアミド4、6樹脂の優れた機械的物性（強度、靱性等）が損なわれる。

【0040】本発明の樹脂組成物は、さらに、(E)成分の無機充填材を含んでもよい。無機充填剤を用いることによって、剛性、寸法安定性をさらに向上させることができる。無機充填材は、繊維状、粉末状、粒状、板状、針状、クロス状、マット状等の種々の充填材であり、代表的な例としては、ガラス繊維、アスベスト繊維、炭素繊維、グラファイト繊維、炭酸カルシウム、タルク、カタルポ、ワラステナイト、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、ケイソウ土、クレー、焼成クレー、カオリン、マイカ（微細雲母）、粒状ガラス、ガラスフレーク、ガラスバルーン（中空ガラス）、せっこう、ベンガラ、金属繊維、二酸化チタン、チタン酸カリウムウイスキー、ホウ酸アルミニウムウイスキー等の合成および天然鉱物ウイスキー、酸化マグネシウム、ケイ酸カルシウム、アスベスト、アルミン酸ナトリウム、アルミン酸カルシウム、アルミニウム、酸化アルミニウム、水酸化アルミニウム、銅、ステンレス、酸化亜鉛、金属ウイスキー等を挙げることができる。

【0041】本発明の目的から、ガラス繊維、炭素繊維、カオリン、マイカ、タルク、各種ウイスキーが好ましく、特にその経済性から、ガラス繊維、カオリン、タルクが好ましい。無機充填剤は、本発明の樹脂組成物の成形性や物性を損なわない限りにおいて、表面処理を施したものであってもよい。中でも、アミノシラン、アクリルシラン、ビニル、ウレタン、アクリルウレタン等に代表される化合物（収束剤等）による表面処理を施したものが好ましく用いられる。

【0042】(E)成分の無機充填材の添加量は、

(A)～(C)成分の合計量100重量部に対して、通常、0～200重量部、好ましくは2～150重量部、さらに好ましくは5～150重量部である。2重量部未満であると、剛性や寸法安定性に対する十分な効果が得られない。200重量部を超えると、組成物の押出加工性が著しく悪化する。

【0043】本発明の組成物には、耐熱性の向上を目的として、ヨウ化銅等の銅化合物、芳香族アミン化合物、ヒンダードフェノール化合物、有機リン化合物、硫黄化合物等の酸化防止剤あるいは熱安定剤を添加することもできる。また、必要に応じて、その成形性、物性を損なわない限りにおいて、他の成分、例えば顔料、染料、紫外線吸収剤、耐候剤、滑剤、結晶核剤、離型剤、可塑剤、帯電防止剤等を添加してもよい。

【0044】更にまた、少量の割合で他の熱可塑性樹脂、例えば他のポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリカーボネート樹脂、フェノキシ樹脂、ポリエチレン及びその共重合体、ポリプロピレン及びその共重合体、ポリスチレン及びその共重合体、アクリル樹脂、ポリアミドエラストマー等を配合

してもよい。本発明の樹脂組成物を得るには、任意の配合方法を用いることができる。例えば、ニーダー、ブラベンダー、バンバリーミキサー等のパッチ式混合機または単軸、二軸押出機を用いて、各成分を同時に混合する方法、あるいは、例えば2～3成分を予めブレンダー等で予備ブレンドするか、ニーダーや押出機で予備混合した後に残りの成分を混合し、均質化する方法を用いることができる。

【0045】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明を説明する。実施例1～5、比較例1～3で用いた成分は、次の通りである。

(A)成分；ポリアミド4、6樹脂として、オランダ国DSM社製のSTANYL（KS200；96%硫酸1g/dlでの相対粘度＝3.0）を用いた。

(B)成分；ポリアリーレンスルフィド樹脂として、ポリフェニレンサルファイド樹脂（東レ（株）社製のM2588）を用いた。

(C)成分；高級脂肪族ポリアミド樹脂として、ポリアミド12樹脂（ダイセル・ヒュルス社製のL2101）を用いた。比較例におけるポリアミド6として、鐘紡（株）社製のMC-120を用いた。

【0046】(D)成分；難燃剤として、ポリ臭素化スチレン（Great Lake Chemical Corporation製、「PDBS-80」、臭素含有率＝59%）を用いた。そして、難燃助剤として、三酸化アンチモン（日本精鉱株式会社製、PATOX-C）を用いた。

(E)成分；無機充填材として、繊維径10μm、長さ3mmのガラス繊維チョップドストランドをウレタン系収束剤およびγ-アミノプロピルトリメトキシシランで処理して得た繊維状充填材（旭ファイバーグラス（株）社製のCS03JAFT-2A）を用いた。

【0047】上記の成分以外の成分として、変性エチレン-プロピレンゴム（m-EPR；JSR（株）社製のT7761P）、及び、滑剤として、アライドシグナル社のAC-540Aを用いた。

【0048】下記の表1に示す成分の内、(E)成分の無機充填材（CS03JAFT-2A）を除く成分を、予めタンブラーにて均一に混合した後、シリンダー温度300～320℃に設定したスクリュウに二段の混練ブロックを有し、一段目と二段目の混練ブロックの間に途中フィードロを持つφ45mmの二軸押出機（池貝鉄工PCM45）を用い、上記混合物を押出機の根本から供給し、(E)成分を途中フィードロより供給し、真空中にひきながら溶融混練し、ペレット化した。得られたペレットを射出成形機（シリンダー温度：290～320℃）にて、所定の試験片を作製し、試験に供した。なお、(E)成分の無機充填材を用いない実験例では、上記(E)成分の供給工程は省かれる。試験結果を表2に

示す。なお、各試験の条件は、次の通りである。

【0049】吸水性（吸水率）

射出成形によって、外側寸法が縦127mm×横12.7mm×厚み0.8mmに成形した絶乾状態の試料を35℃、相対湿度90%に調整された恒温恒湿槽中で、最大240時間まで調湿した後の重量の増加を測定した。吸水率は、吸水率＝（調湿後の重量－調湿前の重量）／調湿前の重量によって、算出した。

ペレット化状態

二軸押出機で樹脂組成物を熔融混練し、ペレット化する際のストランドの引き取り性を以下のように評価した。

○：良好。

△：ストランドは引き取れるが、時々、ストランドが切れる。

【0050】耐プリスター性

射出成形により、外側の寸法が縦127mm×横12.7mm×厚み0.8mmに成形した試料を35℃、相対湿度90%に調整された恒温恒湿槽中で、最大240時

間まで調湿し、調湿後の試料を1.6mmの厚みのガラスエポキシ基板に固定し、予熱部180℃、本加熱部を通過した時に試料表面の最高温度が240℃となるように設定した卓上型遠赤外式リフロー炉を用い、図1に示す温度プロファイルで通過させ、試料の表面に生じたプリスター（膨れ）の数を数えた。

【0051】難燃性

アンダーライターズラボラトリー社のUL-94試験法に準じて、1/32インチ厚さの試験片を用いて燃焼試験（Vertical Test）を行い、V-0もしくはV-2を判定した。ただし、当該燃焼試験において、V-0とは、樹脂の熔融滴下がない場合、あるいは、樹脂の熔融滴下があるが、下部に置いた綿花を発火させない場合であり、V-2とは、炎を伴う樹脂の熔融滴下があり、下部に置いた綿花を発火させる場合である。

【0052】

【表1】

(重 量 部)	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
(A)成分*リミット*4,6	44	37	45	44	44	50	50	44
(B)成分*リミット*4,6	37	47	35	37	37	—	30	37
(C)成分*リミット*12	19	16	20	19	19	50	—	—
*リミット*6	—	—	—	—	—	—	20	19
(A)+(B)+(C)の合計	100	100	100	100	100	100	100	100
(D)成分*リミット*4,6	23	23	22	23	23	23	23	23
難燃助剤Sb ₂ O ₃	6	6	6	6	6	6	6	6
(E)成分*リミット*4,6	90	90	85	60	—	90	90	—
滑 剤	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
他の重合体m-EPR	6	6	—	6	6	6	6	6

【0053】

30 【表2】

	実 施 例					比 較 例		
	1	2	3	4	5	1	2	3
吸水率(%)10時間後	0.565	0.434	0.577	0.651	0.701	0.756	1.053	1.763
240時間後	1.905	1.551	1.973	2.315	2.570	2.757	2.969	5.400
ペレット化状態	○	○	○	○	○	△	△	△
耐プリスター性1日後(個)	22	20	1	27	10	30	30	>50
3日後(個)	19	17	1	30	12	>50	>50	>50
5日後(個)	40	18	1	45	20	>50	>50	>50
10日後(個)	>50	34	1	>50	25	>50	>50	>50
難燃性(UL-94 1/32" V-0)	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-2	V-2	BN

【0054】実施例1～5の組成物は、比較例1～3の組成物に比べ、吸水率が小さく、そしてペレット化状態、耐プリスター性、難燃性のいずれにも優れる。

【0055】

【発明の効果】本発明の難燃性樹脂組成物は、機械的特性に優れ、吸湿性が低く、吸湿に伴う寸法の変化や強度

の低下が小さく、リフロー炉はんだ付け時のプリスター（ふくれ）の発生が著しく少なく、ペレット化状態に優れる。

【図面の簡単な説明】

【図1】耐プリスター性の試験における遠赤外式リフロー炉の温度プロファイルを示す図である。

(8)

特開平 1 1 - 2 4 1 0 1 9

【図 1】

